

From the INTERNATIONAL BUREAU

## PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 07 January 2002 (07.01.02)	
International application No. PCT/EP00/09020	Applicant's or agent's file reference 0050/050778
International filing date (day/month/year) 15 September 2000 (15.09.00)	Priority date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)
Applicant OHLBACH, Frank et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
23 February 2001 (23.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer EI Mostafa MOUSSAID Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 07 January 2002 (07.01.02)	
International application No. PCT/EP00/09020	Applicant's or agent's file reference 0050/050778
International filing date (day/month/year) 15 September 2000 (15.09.00)	Priority date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)
Applicant OHLBACH, Frank et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
23 February 2001 (23.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer EI Mostafa MOUSSAID Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/24925 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 23/745,  
37/18

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09020

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. September 2000 (15.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 47 508.3 1. Oktober 1999 (01.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OHLBACH, Frank  
[DE/DE]; Schulstrasse 7, 69221 Dossenheim (DE). FIS-  
CHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, 69121 Heidelberg  
(DE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34,  
67069 Ludwigshafen (DE). MELDER, Johann-Peter  
[DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE).  
MERGER, Martin [DE/DE]; Max-Slevogt-Strasse 25,  
67227 Frankenthal (DE). ANSMANN, Andreas [DE/DE];  
Im Köpfle 6, 69168 Wiesloch (DE). BASSLER, Peter  
[DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim  
(DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR ACTIVATING PASSIVATED IRON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AKTIVIERUNG VON PASSIVIERTEM EISEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for activating passivated iron with hydrogen at an increased temperature and under an increased pressure, whereby said iron can be used as a catalytically active component after activation. The inventive method is characterised in that the activation is carried out in the presence of a nitrile. The invention also relates to the use of nitriles in such methods, iron obtainable according to said method, the use of iron in heterogeneous catalysts and a method for hydrogenation, whereby such catalysts are used.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils durchführt, Verwendung von Nitrilen in solchen Verfahren, nach diesem Verfahren erhaltliches Eisen, Verwendung des Eisens in Heterogenkatalysatoren und Verfahren zur Hydrierung unter Verwendung solcher Katalysatoren.

WO 01/24925 A1

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/050778</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 09020</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>01/10/1999</b>
Anmelder  <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/745 B01J37/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 42 221 A (BASF AG) 25. März 1999 (1999-03-25) -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19742221 A	25-03-1999	AU 9440898 A	12-04-1999
		BR 9812365 A	19-09-2000
		CN 1271339 T	25-10-2000
		WO 9915497 A	01-04-1999
		EP 1017669 A	12-07-2000
<hr/>			

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050778	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09020	International filing date (day/month/year) 15 September 2000 (15.09.00)	Priority date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/745		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 13 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
SEP 25 2002  
TOLSON MAIL ROOM

Date of submission of the demand 23 February 2001 (23.02.01)	Date of completion of this report 21 December 2001 (21.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages 1-6,6a,7-11, filed with the letter of 06 December 2001 (06.12.2001),  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-4, filed with the letter of 06 December 2001 (06.12.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability:  
citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

1. The claimed method is considered novel and inventive.

2. This report makes reference to the following documents:

D1: DE-A-197 42 221

D2: EP-A-0 402 727

D3: US-A-3 758 584

D4: US-A-4 064 172.

3. The subject matter of Claims 1 to 5 is considered novel because none of the available prior art documents discloses a method for activating an iron catalyst in the presence of nitrile at temperatures between 20 and 180 °C.

The prior art documents D1 to D4 disclose the activation of iron catalysts with hydrogen, possibly in combination with other compounds, such as ammonia, for the hydrogenation of adipodinitrile. This activation is carried out at temperatures of 180 °C and higher.

It is obvious from the present application that the activation temperatures can be lowered significantly in the presence of nitrile. This effect cannot be deduced from the closest prior art and hence an inventive step can be recognized.

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/24925 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 23/745, 37/18

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09020

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. September 2000 (15.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 47 508.3 1. Oktober 1999 (01.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OHLBACH, Frank [DE/DE]; Schulstrasse 7, 69221 Dossenheim (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, 69121 Heidelberg (DE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). MERGER, Martin [DE/DE]; Max-Slevogt-Strasse 25, 67227 Frankenthal (DE). ANSMANN, Andreas [DE/DE]; Im Köpfle 6, 69168 Wiesloch (DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR ACTIVATING PASSIVATED IRON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AKTIVIERUNG VON PASSIVIERTEM EISEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for activating passivated iron with hydrogen at an increased temperature and under an increased pressure, whereby said iron can be used as a catalytically active component after activation. The inventive method is characterised in that the activation is carried out in the presence of a nitrile. The invention also relates to the use of nitriles in such methods, iron obtainable according to said method, the use of iron in heterogeneous catalysts and a method for hydrogenation, whereby such catalysts are used.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils durchführt, Verwendung von Nitrilen in solchen Verfahren, nach diesem Verfahren erhältliches Eisen, Verwendung des Eisens in Heterogenkatalysatoren und Verfahren zur Hydrierung unter Verwendung solcher Katalysatoren.

WO 01/24925 A1

JC10 Rec'd PGI/PTO 19 MAR 2002

# Activation of passivated iron

## Description

5

The present invention relates to a process for high temperature, high pressure hydrogen activation of passivated iron useful as catalytically active component after said activation, which comprises effecting said activation in the presence of a nitrile.

10

The present invention further relates to the use of nitriles in such processes, to the iron obtainable according to this process, to the use of the iron in heterogeneous catalysts and to hydrogenation processes utilizing such catalysts.

15

Catalysts consisting wholly or substantially of elemental iron are very important, for example for the synthesis of ammonia from nitrogen and hydrogen, for producing hydrocarbons from synthesis gas (Fischer-Tropsch synthesis) and for the hydrogenation of nitriles to amines (J.W. Geus, Applied Catalysis 25, 313 - 333 (1986)).

20

Such catalysts are usually prepared by reducing iron oxides with hydrogen. To this end, the iron oxide is reduced in a hydrogen stream at high temperatures, the oxide oxygen being converted into water and removed in that form.

25

DP patent 855,263 describes the reduction of molten and subsequently comminuted iron oxide at 400°C in a hydrogen stream.

30

J. Mater. Sci. Lett. 8 (8) (1989), 895 - 898 reports the experimental finding that the complete reduction of iron oxides to iron in a hydrogen stream can only be achieved at temperatures above 400°C and that the reduction of doped iron oxides as used in ammonia synthesis can be achieved only at above 500°C.

35

US 3,758,584 discloses at column 1 lines 47 to 65 reducing iron oxides at 300 to 600°C in the presence of 0.01 to 10 percent by volume of ammonia. Preference is given to a temperature of 350 to 420°C, in which case the hydrogen contains 0.25 - 3 percent by volume of ammonia (column 2 lines 12 - 18). Such iron catalysts are used for example for hydrogenating adiponitrile to hexamethylenediamine.

40

According to US 4,480,051, the reduction can also be carried out in three stages by reducing the iron oxide with hydrogen or mixtures of hydrogen and ammonia in a first step, then treating

45

the resulting elemental iron with an oxygen-containing gas in a second step and then as third step repeating the reduction similarly to the first step.

- 5 The reduced iron catalyst obtained according to the processes mentioned is pyrophoric. If the reduction of the iron oxide was carried out directly in the synthesis reactor contemplated for the later reaction, the catalyst can subsequently be used for the contemplated chemical reaction. However, the reduction in the  
10 synthesis reactor has disadvantages: since the reduction together with the heating and cooling takes many hours, the reactor is unavailable for manufacture during this period. In addition, the reduction temperature can be distinctly above the later synthesis temperature. So the reactor has to be overengineered because of  
15 the reduction.

It can therefore be advantageous to reduce the iron oxide outside the contemplated synthesis reactor. However, the pyrophoric catalyst has to be passivated by treatment with air in order that  
20 it may be transported to the synthesis reactor and installed.

- According to WO 98/11059, this passivation may be effected with nitrogen-oxygen mixtures at temperatures from 20 to 80°C, preferably 25 to 60°C. The activation of such catalysts  
25 ("reduced/passivated") is then effected in the synthesis reactor in a hydrogen atmosphere at from 180 to 500°C, preferably from 200 to 400°C.

- Activation for the purposes of the present invention is the  
30 conversion of reduced/passivated iron into a catalytically active form.

- The disadvantage is that even the subsequent activation in the reactor necessitates high temperatures in the range from 200 to  
35 400°C. This leads to appreciable extra costs on account of the increased equipment needs (preheater, cycle gas compressor, reactor material, etc.). Also, although the time needed for the activation is less than with the initial reduction of the iron oxide, it is still high. For instance, A. V. Slack, G. R. James:  
40 Ammonia, Part II, Marcel Dekker Inc., 1977, 113 - 114 describes the procedure for activating a passivated iron used in ammonia synthesis. The activation takes place at from 300 to 480°C and takes about 17 hours, to which has to be added the same time for heating the reactor.

DE-A-3,524,330 describes the activation of passivated iron in the presence of a Redox system, eg ketone/alcohol, at temperatures of about 200°C. The disadvantages here are the high temperature and the appreciable time required for the activation.

5

It is an object of the present invention to provide a process for a technically simple and economical high temperature, high pressure hydrogen activation of passivated iron useful as catalytically active component after the activation without the  
10 disadvantages mentioned.

We have found that this object is achieved by the process defined at the outset, the use of nitriles in such a process, iron obtainable according to this process, the use of said iron in  
15 heterogeneous catalysts and hydrogenating processes utilizing such catalysts.

The passivated iron which is used in the process of the invention and which is useful as catalytically active component after the  
20 activation can be obtained according to processes known per se.

Useful precursors for such an iron accordingly include iron oxides, iron hydroxides, iron oxyhydroxides or mixtures thereof (component a). Examples include iron(III) oxide, iron(II, III)  
25 oxide, iron(II) oxide, iron(II) hydroxide, iron(III) hydroxide or iron oxyhydroxide such as  $\text{FeOOH}$ . Synthetic or naturally occurring iron oxides, iron hydroxides or iron oxyhydroxides can be used, such as magnetite, which has the idealized formula of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , brown ironstone, which has the idealized formula of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , or red  
30 ironstone (hematite), which has the idealized formula of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Such compounds can be used to produce supported iron catalysts, but are preferably used for producing unsupported iron catalysts.

35 Useful precursors for such an iron include as component a)

readily water-soluble salts of iron, such as nitrates, chlorides, acetates, formates or sulfates, preferably nitrates, or mixtures thereof, and also mixtures of such salts with the aforementioned iron oxides, iron hydroxides or iron oxyhydroxides.

40

Such compounds can be used to produce unsupported iron catalysts, but are preferably used for producing supported iron catalysts.

The passivated iron which is used in the process of the invention  
45 and which is useful as catalytically active component after activation may include further components, such as promoters.

Advantageous promoters are one or more of the following elements or compounds based on the following elements or mixtures thereof (component (b)):

5 palladium, cobalt, ruthenium, rhodium, platinum, iridium, osmium, copper, silver, gold, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, rhenium, zinc, cadmium, lead, aluminum, tin, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth and rare earth metals, silicon, zirconium, vanadium, titanium.

10

Advantageous further components (component (c)) are one or more compounds based on one or more alkali or alkaline earth metals.

To prepare the passivated iron useful as catalytically active  
15 component after activation, the precursor of component (a) may already contain component (b) or its precursors partially or completely. Similarly, to prepare the passivated iron useful as catalytically active component after activation the precursor of component (a) may already contain component (c) or its precursors  
20 partially or completely.

Preferred precursors for component (b) include readily water-soluble salts or complexes of the elements mentioned, such as nitrates, chlorides, acetates, formates, sulfates, preferably  
25 nitrates.

Preferred precursors for component (c) include readily water-soluble salts or complexes of the elements mentioned, such as hydroxides, carbonates, nitrates, chlorides, acetates,  
30 formates, sulfates, preferably hydroxides and carbonates.

Catalyst precursors including passivated iron useful as catalytically active component after activation with or without component (b) or (c) or components (b) and (c) are useful as  
35 precursors for supported or unsupported catalysts.

Such supported catalysts may include conventional carrier materials, preferably aluminum oxide, silicon oxide, aluminosilicates, lanthanum oxide, titanium dioxide, zirconium  
40 dioxide, magnesium oxide, zinc oxide, zeolites or activated carbon and also mixtures thereof.

In a general embodiment for producing catalyst precursors, precursors of component (a) are precipitated if desired together  
45 with precursors of component (b) and if desired with precursors of component (c) in the absence or, in the case of supported catalysts, in the presence of carrier materials, if desired the

catalyst precursor thus obtained is processed into extrudates or tablets, dried and subsequently calcined.

The precipitation from generally aqueous solutions may be effected in a conventional manner, for example by addition of precipitating reagents, by changing the pH or by changing the temperature.

Supported catalysts are generally also obtainable by saturating a carrier material with a solution of component (a), if desired component (b) and if desired component (c), the individual components being added simultaneously or in succession, or by spraying the components (a), if desired component (b) and if desired component (c) onto a carrier material in a conventional manner.

The catalyst precursor material thus obtained may be predried in a conventional manner, generally at from 80 to 150°C, preferably at from 80 to 120°C.

This is generally followed by a calcination. The calcining is customarily effected at from 150 to 500°C, preferably at from 200 to 450°C, in a gas stream, for example an air stream or a nitrogen stream.

The catalyst precursors including passivated iron useful as catalytically active component after activation may also be obtained by melting iron-containing oxides, hydroxides or oxyhydroxides or mixtures of such compounds at above 1500°C. These iron-containing starting compounds may already include component (b) or component (c). It is similarly possible if desired to add component (b) or component (c) or components (b) and (c).

After calcination, the catalyst precursor material is generally exposed to a reducing atmosphere. This is preferably done by exposing the catalyst precursor material to a gas atmosphere containing molecular hydrogen and if desired further gases, especially inert gases, such as nitrogen, at from 200 to 500°C, preferably at from 250 to 450°C. The reaction times are generally within the range from 2 to 72 hours. The space velocity over the catalyst precursor in this operation is preferably in the range from 100 to 500 standard l/l of catalyst precursor x hour, the space velocity over the ammonia synthesis catalyst precursor is preferably in the range from 2000 to 10,000 standard l/l of catalyst precursor x hour.



The catalyst precursor including metallic iron is generally passivated at from 20 to 100°C, preferably at from 25 to 60°C. An advantageous way of doing this is to contact the catalyst precursor with an oxidizing gas, preferably with a gas containing 5 molecular oxygen, especially with a mixture of nitrogen and oxygen.

To prepare a passivated catalyst including iron useful as catalytically active component after activation, the invention 10 provides that the catalyst precursor be activated with hydrogen at elevated temperature and elevated pressure in the presence of a nitrile.

The hydrogen may be used as pure gas or as a gas containing 15 further constituents, such as inert gas, for example nitrogen or argon, especially nitrogen.

The activation of the catalyst precursor may be effected with advantage in the reactor in which the catalyst is used after 20 activation. To this end, the catalyst precursor may be disposed as a fixed bed in the reactor or be suspended in the reactor in a solvent.

Useful nitriles include in principle all nitriles individually or 25 mixed, ie organic compounds which contain at least one, preferably more than one, such as two, three or four, nitrile groups which are reactive in the process of the invention, such as aromatic nitriles, ie nitriles in which the nitrile group is directly attached to an aromatic or arylaliphatic, for example 30 benzonitrile, o-aminobenzonitrile or phthalonitrile, or aliphatic nitriles, ie nitriles in which the nitrile group is directly attached to an aliphatic system or to the aliphatic moiety of an arylaliphatic.

35 The aromatic or aliphatic nitriles may bear one or more, such as two, three or four, further identical or different functional groups, such as amino groups or ester groups.

---

Useful aliphatic nitriles are aliphatic nitriles of from 1 to 20 40 carbon atoms, reckoned without the nitrile group or groups and with the aliphatic system being linear, branched or cyclic, such as linear nitriles having one nitrile group, for example acetonitrile or propionitrile, cyclic nitriles having one nitrile group, for example cyclohexyl nitrile, linear nitriles having one 45 nitrile group and a further functional group, for example cyanoacetic esters or 6-aminocapronitrile, such as linear

nitriles having two nitrile groups, for example 2-methylglutaronitrile, adiponitrile or succinonitrile.

It will be appreciated that mixtures of a plurality of nitriles 5 may also be used.

The preparation of such nitriles is known per se.

When the catalyst precursor is disposed as a fixed bed in a 10 reactor, the activation may be carried out continuously or batchwise in downward or upward flow. The temperature should advantageously be in the range from 20 to 180°C, especially from 30 to 150°C. The pressure should advantageously be in the range from 2 to 40 MPa, especially from 3 to 30 MPa.

15 The activation may preferably be carried out in the presence of an inorganic solvent, such as ammonia, or of an organic solvent, such as an amine, diamine or triamine, preferably of from 1 to 6 carbon atoms, for example trimethylamine, triethylamine, 20 tri-n-propylamine, tri-i-propylamine, tributylamine, such as an alcohol, for example methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, s-butanol, preferably ammonia.

In a preferred embodiment, from 1 to 10 g, preferably from 2 to 25 6 g, of solvent, especially ammonia, may be used per g of nitrile.

The space velocity over the catalyst precursor is advantageously in the range from 0.1 to 2.0 kg, especially from 0.3 to 1.0 kg, 30 of nitrile/l x h.

When the catalyst precursor is used in the form of a suspension in a solvent, the activation may be carried out batchwise or preferably continuously in the liquid phase in particular. The 35 temperature should advantageously be in the range from 20 to 180°C, preferably from 40 to 150°C, especially from 50 to 100°C. The pressure should advantageously be in the range from 2 to 40 MPa, preferably from 2 to 30 MPa, particularly preferably from 3 to 30 MPa, especially from 4 to 9 MPa. The residence time 40 should advantageously be in the range from 50 to 275 min, preferably from 70 to 200 min.

The activation may preferably be carried out in the presence of an inorganic solvent, such as ammonia, or of an organic solvent, 45 such as an amine, diamine or triamine, preferably of from 1 to 6 carbon atoms, for example trimethylamine, triethylamine, tri-n-propylamine, tri-i-propylamine, tributylamine, such as an

alcohol, for example methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, s-butanol, preferably ammonia.

In a preferred embodiment, the nitrile concentration is in the  
5 range from 10 to 90% by weight, preferably from 30 to 80% by weight, especially from 40 to 70% by weight, based on the sum total of nitrile and solvent.

In a preferred embodiment, the amount of catalyst precursor,  
10 based on the amount of nitrile, is in the range from 1 to 50% by weight, especially from 5 to 20% by weight.

The nitriles used in the process of the invention are generally obtained partly as amines and partly as carboxamides after the  
15 activation.

The course of the activation may be followed in a conventional manner, for example by gas chromatographic analysis of the reaction effluent in the case of a continuous process or gas  
20 chromatographic analysis of samples of the reaction mixture in the case of a batchwise process.

Particularly advantageous catalytically active iron obtainable by the process according to the invention includes from 0 to 25% by  
25 weight of component (b), based on component (a), and from 0 to 10% by weight of component (c), based on component (a).

Optimum parameters for obtaining the desired composition are simple to determine in a few preliminary experiments.

30

The iron obtainable by the process according to the invention is useful in numerous chemical processes, for example the synthesis of ammonia from nitrogen and hydrogen, the production of hydrocarbons from synthesis gas (Fischer-Tropsch synthesis) or in  
35 hydrogenations, such as the hydrogenation of nitriles, especially alpha,omega-dinitriles to alpha,omega-aminonitriles or alpha,omega-diamines, as catalytically active component in heterogeneous catalysts.

40 The heterogeneous catalysts are preferably used in the hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine and the partial hydrogenation of adiponitrile to 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine.

45 If the catalyst is used for the synthesis of ammonia from nitrogen and hydrogen or for the production of hydrocarbons from synthesis gas (Fischer-Tropsch synthesis), the heterogeneous

catalyst may, after activation, be advantageously washed with solvents, such as alcohols, hydrocarbons, amines, ammonia or ether, and if appropriate dried.

- 5 If the catalyst is used for the hydrogenation of nitriles, the nitrile to be reacted over the activated catalyst may advantageously be used during the activation in the process of the invention.

#### 10 Example 1

All %ages in the example are by weight, unless otherwise stated.

a) Activation of reducedly passivated iron

15

The catalyst precursor was prepared by melting a magnetite ore in air at above 1550°C. The magnetite ore used had the following composition:

- 20 72% of Fe, 0.08% of Al, 0.03% of Ca, 0.05% of Mg, 0.12% of Si, 0.01% of Ti, 0.17% of Mn, balance oxygen.

- The cooled melt block was comminuted in a jaw crusher. A sieve fraction of particle size 1.5 - 3 mm was separated out by sieving  
25 and reduced in a hydrogen/nitrogen stream at 450°C in the course of 72 hours. After cooling down to room temperature under nitrogen, the catalyst was passivated with a mixture of 1% of air with nitrogen in the course of 24 hours, care being taken to ensure that the temperature of the bed hot spot did not exceed  
30 45°C.

- In a 270 ml autoclave, 80 g of reduced/passivated catalyst spall was installed in a wire cage and the autoclave was sealed. 69 g of ammonia and 34.5 g of ACN were then introduced, the autoclave  
35 was heated to 110°C and hydrogen was pressed in via a 2000 rpm sparging stirrer to a total pressure of  $250 \cdot 10^5$  Pa. After about an hour, the hydrogen uptake started, the rate of uptake rising almost linearly with time until the nitriles had been completely converted. Samples were taken during the reaction, and it was  
40 determined that ACN is completely converted into HMD and ACSA (Tab. 1).

ACN = 6-aminocapronitrile

HMD = hexamethylenediamine

- 45 ACSA = 6-aminocaproamide

ADN = adiponitrile

Tab. 1

Reaction time (min)	ACN (area %)	HMD (area %)	ACSA (area %)
70	96.22	1.10	2.10
135	61.02	30.93	6.92
195	2.95	86.89	8.80
255	0.54	89.36	8.76
360	0.17	89.73	8.73

Table 1 shows that the water formed reacts with ACN to form ACSA.

b) Hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine

The catalyst prepared according to 1 a) by activation of reduced-passivated iron catalyst was used in the same reactor for hydrogenating adiponitrile to hexamethylenediamine. Unlike 1a), the reactor was operated continuously. The hydrogenation was carried out at 135°C,  $250 \cdot 10^5$  Pa and a catalyst space velocity of 1.0 kg of ADN/l of cat. x h. A mixture of ammonia and ADN in a weight ratio of 2 : 1 was fed into the reactor continuously. During a period of 100 hours samples were taken and analyzed by gas chromatography, revealing a hexamethylenediamine yield of 99% coupled with complete ADN conversion.

We claim:-

1. A process for high temperature, high pressure hydrogen  
5 activation of passivated iron useful as catalytically active component after said activation, which comprises effecting said activation in the presence of a nitrile.
2. A process as claimed in claim 1, wherein said activation is  
10 effected at from 20 to 180°C.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein said activation is effected at from 2 to 40 MPa.
- 15 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the nitrile used is an aliphatic nitrile.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the  
20 nitrile used is a compound selected from the group consisting of adiponitrile and 6-aminocapronitrile.
6. The method of using nitriles in a process as claimed in any of claims 1 to 5.
- 25 7. Catalytic iron obtainable according to a process as claimed in any of claims 1 to 5.
8. The method of using iron as claimed in claim 7 as  
30 catalytically active component in a heterogeneous catalyst.
9. A process for hydrogenation in the presence of a  
heterogeneous catalyst including iron as catalytically active  
component, which comprises using iron obtained according to a  
process as claimed in any of claims 1 to 5.

35

40

45

## Activation of passivated iron

## Abstract

5

A process for high temperature, high pressure hydrogen activation of passivated iron useful as catalytically active component after said activation comprises effecting said activation in the presence of a nitrile.

10

15

20

25

30

35

40

45

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES PATENTWESSENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

## PCT

An  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
GERMANY

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES  
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS  
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

Patente, Marken u. Lizenzen

7. FEB. 2001

Absendedatum (Tag/Monat/Jahr)	06/02/2001
----------------------------------	------------

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050778
--

<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Punkte 1 und 4 unten
--------------------------	----------------------------

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/09020
---

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	15/09/2000
--	------------

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

1. ☒ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

**Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:**

Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

**Bis wann sind Änderungen einzureichen?**

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

**Wo sind Änderungen einzureichen?**

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,  
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. ☐ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a) übermittelt wird.

3. ☐ **Hinsichtlich des Widerspruchs** gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß

☐ der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsämter dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.

☐ noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. **Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von **18 Monaten** seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90<sup>bis</sup> bzw. 90<sup>bis</sup>3 vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von **19 Monaten** seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von **20 Monaten** seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsämtern vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gennaro Cappiello

CE



Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.  
Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

## HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

### Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

### Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

### Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

### In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu numerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

### Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

#### Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:  
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:  
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:  
"Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt. "Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:  
"Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

## "Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigelegt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen.

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzureichen und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

## Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim Internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

## Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amtes sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/050778</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/09020</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/09/2000</b>
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>01/10/1999</b>	
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/745 B01J37/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 42 221 A (BASF AG) 25. März 1999 (1999-03-25) -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

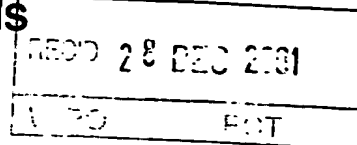
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

●/EP 00/09020

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 14



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050778	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09020	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J23/745		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 13 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  23/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  21.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Jourdan, A  Tel. Nr. +49 89 2399 8349 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-6,6a,7-11                      eingegangen am                      12/12/2001    mit Schreiben vom                      06/12/2001

**Patentansprüche, Nr.:**

1-4                                      eingegangen am                      12/12/2001    mit Schreiben vom                      06/12/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
  - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
  - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
  - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
  - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                              Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                          Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-4
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-4
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-4
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**



1. Das beanspruchte Verfahren wird als neu und erfinderisch angesehen.
2. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen..

D1: DE 197 42 221 A

D2: EP 0402727 A

D3: US 3758584 A

D4: US 4064172 A

3. Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 ist als neu anzusehen, da keines der verfügbaren Dokumente des Standes der Technik ein Verfahren zur Aktivierung eines Eisenkatalysators in Gegenwart von Nitril bei Temperaturen zwischen 20 und 180°C offenbaren.

Aus dem Stand der Technik D1 bis D4 ist bekannt Eisenkatalysatoren für die Hydrierung von Adipodinitril mit Wasserstoff, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Verbindungen, wie Ammoniak zu aktivieren. Diese Aktivierung erfolgt bei Temperaturen von 180°C und mehr.

Aus der vorliegenden Anmeldung ist ersichtlich, dass die Aktivierungstemperaturen in Gegenwart von Nitril deutlich gesenkt werden können. Dieser Effekt ist aus dem nächstliegenden Stand der Technik nicht herleitbar, daher kann eine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.

## Verfahren zur Aktivierung von passiviertem Eisen

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man  
10 die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils und bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 180°C durchführt.

- Ganz oder weitgehend aus elementarem Eisen bestehende Katalysatoren besitzen große Bedeutung, z. B. für die Synthese  
15 von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) und für die Hydrierung von Nitrilen zu Aminen (J.W. Geus, Applied Catalysis 25, Seiten 313 bis 333 (1986)).
- 20 Derartige Katalysatoren werden meist durch Reduktion von Eisenoxiden mit Wasserstoff hergestellt. Hierzu wird das Eisenoxid bei hohen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert, wobei der Oxid-sauerstoff zu Wasser umgesetzt und in dieser Form ausgetragen wird.
- 25 In DP-PS 855.263 wird die Reduktion von aufgeschmolzenem und anschließend zerkleinertem Eisenoxid bei 400°C im Wasserstoffstrom beschrieben.
- 30 In J. Mater. Sci. Lett. 8 (8) (1989), Seiten 895 bis 898 wird experimentell festgestellt, daß die vollständige Reduktion von Eisenoxiden zu Eisen im Wasserstoffstrom nur bei Temperaturen oberhalb von 400°C, bzw. die Reduktion von dotierten Eisenoxiden, wie sie für die Ammoniak-Synthese Verwendung finden, nur oberhalb  
35 von 500 °C erreicht werden kann.

---

Aus US 3,758,584, Spalte 1, Zeilen 47 bis 65, geht hervor, daß die Reduktion der Eisenoxide bei 300 bis 600 °C in Gegenwart von 0,01 bis 10 Volumenprozent Ammoniak durchgeführt wird. Bevorzugt  
40 ist eine Temperatur von 350 bis 420 °C, wobei der Wasserstoff 0,25 bis 3 Volumenprozent Ammoniak enthält (Spalte 2, Zeilen 12 bis

45

18). Derartige Eisenkatalysatoren werden z. B. für die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethyldiamin verwendet.

Die Reduktion kann gemäß US 4,480,051 auch dreistufig erfolgen, indem man in einem ersten Schritt das Eisenoxid mit Wasserstoff oder Gemischen aus Wasserstoff und Ammoniak reduziert, dann das gebildete elementare Eisen in einem zweiten Schritt mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas behandelt und anschließend in einem dritten Schritt die Reduktion analog zum ersten Schritt wiederholt.

Der nach den genannten Verfahren hergestellte reduzierte Eisenkatalysator ist pyrophor. Wurde die Reduktion des Eisenoxids direkt im für die spätere Umsetzung vorgesehenen Synthesereaktor durchgeführt, so kann der Katalysator anschließend für die vorgesehene chemische Umsetzung verwendet werden. Die Reduktion im Synthesereaktor besitzt jedoch Nachteile: Da die Reduktion zusammen mit Aufheizen und Abkühlen viele Stunden dauert, steht der Reaktor in dieser Zeit nicht für die Produktion zur Verfügung. Außerdem kann die Reduktionstemperatur deutlich über der späteren Synthesetemperatur liegen. Dies bedeutet apparativen Mehraufwand am Reaktor, der ausschließlich für die Reduktion benötigt wird.

Daher kann es vorteilhaft sein, das Eisenoxid außerhalb des vorgesehenen Synthesereaktors zu reduzieren. Für den Transport zum Synthesereaktor und für das Einfüllen muß der pyrophore Katalysator jedoch durch Behandlung mit Luft passiviert werden.

Diese Passivierung kann nach WO 98/11.059 bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, vorzugsweise 25 bis 60°C, z. B. mit Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen erfolgen. Die Aktivierung derartiger Katalysatoren ("reduziert/passiviert") nimmt man dann im Synthesereaktor bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 500°C, vorzugsweise von 200 bis 400 °C in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre vor.

Unter Aktivierung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Umwandlung eines reduziert/passivierten Eisens in eine katalytisch aktive Form verstanden.

Nachteilig ist, daß auch für die Nachaktivierung im Reaktor hohe Temperaturen im Bereich von 200 bis 400°C erforderlich sind. Dies führt zu erheblichen Mehrkosten wegen des erhöhten apparativen Aufwands (Vorheizer, Kreisgasverdichter, Reaktormaterial usw.). Außerdem ist der Zeitbedarf für die Aktivierung zwar niedriger als bei der anfänglichen Reduktion des Eisenoxids, aber immer noch hoch. So wird in A. V. Slack, G. R. James: Ammonia, Part II,

Marcel Dekker Inc., 1977, Seiten 113 bis 114 die Vorgehensweise bei der Aktivierung eines passivierten Eisens, das bei der Ammoniaksynthese Verwendung findet, beschrieben. Die Aktivierung findet bei 300 bis 480°C statt und dauert ungefähr 17 Stunden, wozu noch einmal die gleiche Zeit für das Aufheizen des Reaktors hinzugezählt werden muß.

DE-A-3,524,330 beschreibt die Aktivierung von passiviertem Eisen in Gegenwart eines Redox-Systems, z.B. Keton/Alkohol, bei Temperaturen von etwa 200°C. Nachteilig hierbei sind die hohe Temperatur und der erhebliche Zeitaufwand für die Aktivierung.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte passivierte, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignete Eisen kann nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

So können als Vorläufer eines solchen Eisens Eisenoxide, Eisenhydroxide, Eisenoxyhydroxide oder deren Gemische eingesetzt werden (Komponente a). Als solche kommen beispielsweise Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II, III)-oxid, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid oder Eisenoxyhydroxid wie FeOOH in Betracht. Verwendet werden können synthetisch hergestellte oder natürlich vorkommende Eisenoxide, Eisenhydroxide oder Eisenoxyhydroxide, wie Magnet Eisenstein (Magnetit), der im Idealfall mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beschrieben werden kann, Brauneisenstein, der im Idealfall mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden kann, oder Roteisenstein (Hämatit), der im Idealfall mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschrieben werden kann.

Solche Verbindungen können zur Herstellung von Eisen enthaltenden Trägerkatalysatoren, vorzugsweise zur Herstellung von Eisen enthaltenden Vollkatalysatoren eingesetzt werden.

45

Als Vorläufer eines solchen Eisens können als Komponente a) gut wasserlösliche Salze des Eisens, wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate oder Sulfate, vorzugsweise Nitrate, oder deren Gemische, sowie Gemische solcher Salze mit den bereits genannten Eisen-  
5 oxiden, Eisenhydroxiden oder Eisenoxyhydroxiden eingesetzt werden.

Solche Verbindungen können zur Herstellung von Eisen enthaltenden Vollkatalysatoren, vorzugsweise zur Herstellung von Eisen ent-  
10 haltenden Trägerkatalysatoren eingesetzt werden.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte passivierte, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignete Eisen kann weitere Komponenten, wie Promotoren, enthalten.  
15

Als solche kommen vorteilhaft einzelne oder mehrere der folgenden Elemente oder Verbindungen auf Basis der folgenden Elemente oder deren Gemische in Betracht (Komponente (b)):

20 Palladium, Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Platin, Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut und Seltenerdmetalle, Silizium, Zirkonium, Vanadium, Titan.

25 Als weitere Komponente (Komponente (c)) kommen vorteilhaft einzelne oder mehrere Verbindungen auf Basis eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalimetalle in Betracht.

30 Zur Herstellung des passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeigneten Eisens kann der Vorläufer der Komponente (a) bereits die Komponente (b) oder deren Vorläufer teilweise oder vollständig enthalten. Ebenso kann zur Herstellung des passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch  
35 aktive Komponente geeigneten Eisens der Vorläufer der Komponente (a) bereits die Komponente (c) oder deren Vorläufer teilweise oder vollständig enthalten.

Als Vorläufer der Komponente (b) kommen vorzugsweise gut wasser-  
40 lösliche Salze oder Komplexsalze der genannten Elemente in Betracht, wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate, Sulfate, vorzugsweise Nitrate.

45

Als Vorläufer der Komponente (c) kommen vorzugsweise gut wasserlösliche Salze oder Komplexsalze der genannten Elemente in Betracht, wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate, Sulfate, vorzugsweise Hydroxide und Carbonate.

5

Katalysatorvorläufer, die passiviertes, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetes Eisen und gegebenenfalls Komponente (b) oder Komponente (c) oder die Komponenten (b) und (c) enthalten, können als Vorläufer für Vollkatalysatoren oder

10 Trägerkatalysatoren dienen.

Solche Trägerkatalysatoren können an sich bekannte Trägermaterialien enthalten, vorzugsweise Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesium-  
15 oxid, Zinkoxid, Zeolithe oder Aktivkohle sowie deren Mischungen.

Die Herstellung der Katalysatorvorläufer kann in der Regel derart erfolgen, daß man Vorläufer der Komponente (a) gewünschtenfalls zusammen mit Vorläufern der Komponente (b) und gewünschtenfalls  
20 mit Vorläufern der Komponenten (c) in Abwesenheit, oder im Falle von Trägerkatalysatoren in Gegenwart, von Trägermaterialien ausfällt, gewünschtenfalls den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert.

25

Die Fällung kann im allgemeinen aus wäßrigen Lösungen in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Werts oder durch Änderung der Temperatur.

30

Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen auch erhältlich, indem man ein Trägermaterial mit einer Lösung der Komponente (a), gewünschtenfalls Komponente (b) und gewünschtenfalls Komponente (c) tränkt, wobei man die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder  
35 nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a), gewünschtenfalls Komponente (b) und gewünschtenfalls Komponente (c) auf ein Trägermaterial nach an sich bekannten Methoden aufsprüht.

40 In an sich üblicher Weise kann man die so erhaltene Katalysator-Vorläufer-Masse im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150, vorzugsweise von 80 bis 120°C vortrocknen.

45

Anschließend folgt in der Regel eine Calcination. Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C, vorzugsweise von 200 bis 450°C in einem Gasstrom, 5 beispielsweise aus Luft oder Stickstoff, vor.

Die Katalysatorvorläufer, enthaltend passiviertes, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetes Eisen, können auch durch Aufschmelzen von eisenhaltigen Oxiden, Hydroxiden 10 oder Oxidhydroxiden oder Gemischen solcher Verbindungen bei Temperaturen oberhalb von 1500°C erhalten werden. Diese eisenhaltigen Ausgangsverbindungen können Komponente (b) oder Komponente (c) bereits enthalten. Es ist ebenso möglich, gewünschtenfalls Komponente (b) oder Komponente (c) oder Komponenten (b) und (c) zuzusetzen. 15

Nach dem Calcinieren setzt man in der Regel die erhaltene Katalysator-Vorläufer-Masse einer reduzierenden Atmosphäre aus. Dazu setzt man vorzugsweise die Katalysator-Vorläufer-Masse bei einer 20 Temperatur im Bereich von 200 bis 500°C, vorzugsweise von 250 bis 450°C einer Gasatmosphäre, enthaltend molekularen Wasserstoff und gewünschtenfalls weitere Gase, insbesondere Inertgase, wie Stickstoff, aus. Die Reaktionszeiten betragen im allgemeinen 2 bis 72 Stunden. Die Belastung des Katalysator-Vorläufers beträgt hierbei 25 bevorzugt 100 bis 500 Nl/l Katalysator-Vorläufer x Stunde, für Ammoniaksynthese-Katalysator-Vorläufer 2.000 bis 10.000 Nl/l Katalysator-Vorläufer x Stunde.

Die Passivierung des metallischen Eisen enthaltenden Katalysator-Vorläufers erfolgt in der Regel bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 60°C. Dazu kann man vorteilhaft die Katalysator-Vorläufer in Kontakt mit einem oxidierend wirkenden Gas, vorzugsweise mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, insbesondere mit einer Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff, bringen. 35

---

Zur Herstellung eines passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeigneten Eisen enthaltenden Katalysators wird erfindungsgemäß der Katalysator-Vorläufer mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 180°C und 40 erhöhtem Druck, in Gegenwart eines Nitrils aktiviert.

Der Wasserstoff kann als reines Gas oder als Gas, enthaltend weitere Bestandteile, wie Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder Argon, insbesondere Stickstoff, eingesetzt werden. 45

## 6a

Die Aktivierung des Katalysator-Vorläufers kann man vorteilhaft in dem Reaktor vornehmen, in dem der Katalysator nach der Aktivierung eingesetzt wird. Der Katalysator-Vorläufer kann dazu als

5

10

15

20

25

30

35

40

45



Festbett in dem Reaktor angeordnet oder in dem Reaktor in einem Lösungsmittel suspendiert werden.

Als Nitrile können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Nitrile, also organischen Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise mehrere, wie zwei, drei oder vier, in dem erfindungsgemäßen Verfahren reaktive Nitril-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden, wie aromatische Nitrile, also Nitrile, bei denen die Nitril-Gruppe mit einem Aromaten oder Arylaliphaten direkt verknüpft ist, beispielsweise Benzonitril, o-Aminobenzonitril oder Phthalodinitril, oder aliphatische Nitrile, also Nitrile, bei denen die Nitril-Gruppe mit einem aliphatischen System oder dem aliphatischen Teil eines Arylaliphaten direkt verknüpft ist.

15

Die aromatischen oder aliphatischen Nitrile können eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier weitere gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie Amino-Gruppen oder Ester-Gruppen, tragen.

20

Als aliphatische Nitrile sind solche mit 1 bis 20 C-Atomen geeignet, gerechnet ohne die Nitril-Gruppe oder Nitril-Gruppen, wobei das aliphatische System linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, wie lineare Nitrile mit einer Nitril-Gruppe, beispielsweise Acetonitril oder Propionitril, cyclische Nitrile mit einer Nitril-Gruppe, beispielsweise Cyclohexylnitril, lineare Nitrile mit einer Nitril-Gruppe und einer weiteren funktionellen Gruppe, beispielsweise Cyanoessigsäureester oder 6-Aminocapronitril, wie lineare Nitrile mit zwei Nitril-Gruppen, beispielsweise 2-Methylglutaronitril, Adipodinitril oder Bernsteinsäuredinitril.

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Nitrile eingesetzt werden.

35 Die Herstellung solcher Nitrile ist an sich bekannt.

Bei einer Anordnung des Katalysator-Vorläufers als Festbett in einem Reaktor kann man die Aktivierung kontinuierlich oder diskontinuierlich in Riesel- oder Sumpffahrweise durchführen. Die Temperatur liegt erfindungsgemäß im Bereich zwischen 20 und 180°C, insbesondere 30 bis 150°C. Der Druck sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 2 und 40 MPa, insbesondere 3 bis 30 MPa liegen.

Bevorzugt kann man die Aktivierung in Gegenwart eines anorganischen Lösungsmittel, wie Ammoniak, oder eines organischen Lösungsmittels, wie einem Amin, Diamin oder Triamin, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin,

Tri-n-propylamin, Tri-i-propylamin, Tributylamin, wie einem Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, bevorzugt Ammoniak durchführen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man 1 bis 10 g, vorzugsweise 2 bis 6 g Lösungsmittel, insbesondere Ammoniak, pro g Nitril einsetzen.

- 10 Vorteilhaft kommt eine Belastung des Katalysator-Vorläufers im Bereich von 0,1 bis 2,0 kg, insbesondere 0,3 bis 1,0 kg Nitril/1 x h in Betracht.

Beim Einsatz des Katalysator-Vorläufers als Suspension in einem

- 15 Lösungsmittel kann man die Aktivierung diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich insbesondere in der Flüssigphase durchführen. Die Temperatur sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 20 und 180°C, vorzugsweise 40 und 150°C, insbesondere 50 bis 100°C liegen. Der Druck sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 2 und 40  
20 MPa, vorzugsweise 2 und 30 MPa, besonders bevorzugt 3 bis 30 MPa, insbesondere 4 bis 9 MPa liegen. Die Verweilzeit sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 50 und 275 min, vorzugsweise 70 bis 200 min liegen.

- 25 Bevorzugt kann man die Aktivierung in Gegenwart eines anorganischen Lösungsmittel, wie Ammoniak, oder eines organischen Lösungsmittels, wie einem Amin, Diamin oder Triamin, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-i-propylamin, Tributylamin, wie einem  
30 Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, bevorzugt Ammoniak durchführen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man eine Nitrilkonzen-

- 35 tration im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Nitril und Lösungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Menge an Katalysa-

- 40 tor-Vorläufer, bezogen auf die Menge an Nitril, im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Nitrile werden nach der Aktivierung in der Regel zum Teil als Amine, zum

- 45 Teil als Carbonsäureamide erhalten.

Der Verlauf der Aktivierung kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrags im Falle einer kontinuierlichen Reaktionsführung oder gaschromatographische Analyse von Proben der Reaktionsmischung im Falle einer diskontinuierlichen Reaktionsführung, verfolgt werden.

Besonders vorteilhaftes, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliches katalytisch aktives Eisen weist einen Gehalt von 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (b), bezogen auf Komponente (a), und einen Gehalt von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (c), bezogen auf Komponente (a), auf.

Die optimalen Parameter zur Herstellung der gewünschten Zusammensetzung können in wenigen Vorversuchen einfach ermittelt werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Eisen kann in zahlreichen chemischen Verfahren, beispielsweise der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) oder bei Hydrierungen, wie der Hydrierung von Nitrilen, insbesondere  $\alpha,\omega$ -Dinitrilen zu  $\alpha,\omega$ -Aminonitrilen oder  $\alpha,\omega$ -Diaminen, als katalytisch aktive Komponente in Heterogenkatalysatoren eingesetzt werden.

Bevorzugte Verwendung der Heterogenkatalysatoren ist dabei die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethyldiamin und die partielle Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril und Hexamethyldiamin.

Wird der Katalysator für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff oder für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) verwendet, so kann der Heterogenkatalysator vorteilhaft nach der Aktivierung mit

Lösungsmittel, wie Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Aminen, Ammoniak oder Ether gewaschen und gegebenenfalls getrocknet werden.

Wird der Katalysator für die Hydrierung von Nitrilen verwendet, so kann das an dem aktivierten Katalysator umzusetzende Nitril vorteilhaft während der Aktivierung in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

#### Beispiel 1

Alle %-Angaben in dem Beispiel betreffen, sofern nicht anders angegeben, Gew.-%.

a) Aktivierung von reduziert passiviertem Eisen

Der Katalysator-Vorläufer wurde hergestellt durch Aufschmelzen eines Magnetiters oberhalb von 1550°C an Luft. Das verwendete Magnetiters hatte folgende Zusammensetzung:

72 % Fe, 0,08 % Al, 0,03 % Ca, 0,05 % Mg, 0,12 % Si, 0,01 % Ti, 0,17 % Mn, Rest Sauerstoff.

- 10 Der abgekühlte Schmelzblock wurde im Backenbrecher zerkleinert. Eine Siebfraktion von 1,5 bis 3 mm wurde ausgesiebt und im Wasserstoff/Stickstoffstrom binnen 72 Stunden bei 450°C reduziert. Nach Abkühlen unter Stickstoff wurde der Katalysator mit einem Gemisch aus 1 % Luft mit Stickstoff binnen 24 Stunden passiviert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur des Hot-Spots in der Schüttung 45°C nicht überstieg.

- In einem 270-ml-Autoklaven wurden 80 g reduziert/passivierter Katalysator-Splitt in einem Drahtkorb eingebaut und der Autoklav verschlossen. Anschließend wurden 69 g Ammoniak und 34,5 g ACN eingefüllt, der Autoklav auf 110°C erwärmt und über einen Begasungsrührer bei 2000 U/min mit Wasserstoff auf  $250 \cdot 10^5$  Pa Gesamtdruck aufgepreßt. Nach etwa einer Stunde begann die Wasserstoffaufnahme, wobei die Aufnahmegeschwindigkeit so lange nahezu linear mit der Versuchsdauer anstieg, bis die Nitrile vollständig umgesetzt waren. Während der Reaktion wurden Proben gezogen und es zeigte sich, daß ACN vollständig zu HMD und ACSA umgesetzt wurde (Tab. 1).

- 30 ACN = 6-Aminocapronitril  
HMD = Hexamethyldiamin  
ACSA = 6-Aminocapronsäureamid  
ADN = Adipodinitril

35 Tab. 1

	Rkt.-zeit (min)	ACN (Fl-%)	HMD (Fl-%)	ACSA (Fl-%)
	70	96,22	1,10	2,10
40	135	61,02	30,93	6,92
	195	2,95	86,89	8,80
	255	0,54	89,36	8,76
	360	0,17	89,73	8,73

- 45 Tabelle 1 zeigt, daß das gebildete Wasser mit ACN zu ACSA reagiert.

## b) Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin

Der nach 1 a) durch Aktivierung von reduziert-passiviertem Eisen-  
katalysator hergestellte Katalysator wurde im selben Reaktor für  
5 die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin verwendet.  
Der Reaktor wurde im Gegensatz zu 1a) kontinuierlich betrieben.  
Hydriert wurde bei 135 °C,  $250 \cdot 10^5$  Pa und einer Katalysator-  
belastung von 1,0 kg ADN/1 Kat. x h. Ein Gemisch aus Ammoniak und  
ADN im Gewichtsverhältnis von 2 : 1 wurde dem Reaktor kontinuier-  
10 lich zugeführt. Während eines Zeitraums von 100 Stunden wurden  
Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Dabei ergab  
sich bei vollständigem ADN-Umsatz eine Hexamethylendiamin-Aus-  
beute von 99 %.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils und bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 180°C durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Aktivierung bei einem Druck im Bereich von 2 bis 40 MPa durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Nitril ein aliphatisches Nitril einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Nitril eine Verbindung einsetzt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril und 6-Aminocapronitril.